

Таким образом, можно считать, что  $H_A$  (Na)-центры в кристаллах фтористого лития имеют полосу поглощения с максимумом 2.95 эВ. Эта модель находится в соответствии со всеми экспериментальными результатами. Центры с полосой 2.95 эВ и  $H_A$  (Na) в LiF имеют одинаковую термическую устойчивость, оба связаны с примесью натрия.

Разрушение  $H_A$ -центров в кристаллах LiF-Na сопровождается пиком ТСЛ 115 К (см. рисунок, а). В кристаллах KCl и KBr при термической делокализации  $H$ -центров наблюдались экситонные полосы свечения [10]. Как считают авторы [10], прямая рекомбинация  $F+H$  с образованием экситона маловероятна. Свечение возникает при захвате  $H$ -центров анионными вакансиями, затем происходит туннельная рекомбинация электронов  $F^-$  или  $F^-$ -центров с образовавшимися  $V_k$ -центрами.

В пике ТСЛ 115 К кристаллов LiF-Na наблюдается полоса свечения с максимумом 4.3 эВ. Туннельная люминесценция при 80 К, которая возникает при туннелировании электронов с  $F^-$  и других электронных центров на  $V_k$ -центры, содержит такую же полосу свечения. Следовательно, можно предположить, что при термическом разрушении  $H_A$ -центров  $H$ -центры захватываются анионными вакансиями и преобразуются в  $V_k$ -центры, свечение возникает в результате туннельной рекомбинации.

#### Литература

- [1] W. Kanzig, T. O. Woodruff. Phys. Chem. Sol., 9, 70, 1958.
- [2] W. Kanzig. J. Phys. Chem. Sol., 17, 88, 1960.
- [3] M. L. Dakss, R. L. Mieher. Phys. Rev., 187, 1053, 1969.
- [4] I. H. Chu, R. L. Mieher. Phys. Rev., 188, 1311, 1969.
- [5] P. D. Townsend, C. D. Clark, P. W. Levy. Phys. Rev., 155, 908, 1967.
- [6] M. Böhm, A. Sharman. Z. Phys., 225, 44, 1969.
- [7] N. Itoh. Cryst. Lattice Defects, 3, 115, 1972.
- [8] Ч. Б. Луцик, Р. И. Гиндина, Х. В. Йыги, Л. А. Плоом, Л. А. Пунг, Э. С. Тийслер, А. А. Эланго, Н. А. Яансон. Тр. ИФ АН ЭССР, 43, 7, 1975.
- [9] Таблицы физических величин. ред. И. К. Кикоин, «Атомиздат», М., 1975.
- [10] D. E. Aboltn, V. J. Grabovskis, A. R. Kango, Ch. Lushchik, A. A. O'Connell-Bronin, I. K. Vitol, V. E. Zigar. Phys. Stat. Sol. (a), 47, 667, 1978.

Поступило в Редакцию 20 декабря 1979 г.

УДК 535.371 : 532.77

### ТУШЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ СПИРТОВЫХ РАСТВОРОВ РОДАМИНА 6Ж МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

А. В. Бутенин и Б. Я. Коган

Известно, что молекулярный кислород является эффективным тушителем флуоресценции некоторых органических соединений [1]. Зависимость квантового выхода флуоресценции  $\varphi$  от концентрации кислорода  $[O_2]$  обычно подчиняется уравнению Штерна—Фольмера

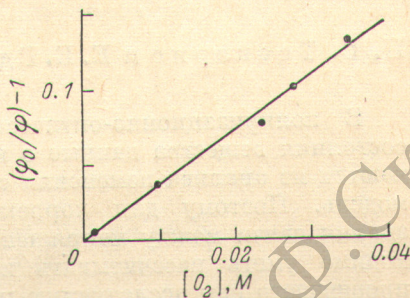
$$\frac{\varphi_0}{\varphi} - 1 = k\tau_0 [O_2], \quad (1)$$

где  $\varphi_0$  и  $\tau_0$  — квантовый выход и время затухания флуоресценции в отсутствие тушителя,  $k$  — константа тушения. Вопрос о механизме тушения остается открытым. Большинство экспериментальных данных относится

к случаю, когда разности энергии между уровнями  $S_1$  и  $T_1$  достаточно для возбуждения молекулы кислорода в синглетное состояние  $^1\Delta_g$  ( $7940 \text{ см}^{-1}$ ). Этот же случай рассматривается рядом авторов при обосновании механизма тушения [2].

В настоящей работе представлены результаты измерений зависимости вида (1) для широко применяющихся в лазерной технике растворов родамина 6Ж в этаноле. В этом случае  $E(S_1) = 18\,500 \text{ см}^{-1}$ ,  $E(T_1) = 15\,100 \text{ см}^{-1}$  [3], и энергии синглет-триплетного расщепления недостаточно для возбуждения молекулы кислорода.

Измерения производились калориметрическим методом [4] с некоторыми усовершенствованиями. Так, мы ввели дополнительную калибровку, помещая в оба световых пучка ампулы с нелюминесцирующей жидкостью, что позволило исключить измерение площади термометрических капилляров ампул. С целью упрощения измерений оптическая плот-



Зависимость квантового выхода флуоресценции раствора родамина 6Ж в этаноле от концентрации растворенного кислорода.

ность исследуемых растворов выбиралась достаточно большой, так что возбуждающее излучение аргонового лазера с длиной волны  $\lambda = 514.5 \text{ нм}$  полностью поглощалось в ампуле с раствором. Концентрация красителя составляла  $10^{-5} \text{ М}$ . Ранее было показано [4], что процессы реабсорбции при этом еще не играют существенной роли. Раствор, из которого предварительно путем вакуумирования удалялся растворенный воздух, помещался в измерительную ампулу, где производилось насыщение его кислородом под давлением до 5 атм. Концентрация растворенного кислорода определялась по величине давления (за вычетом давления насыщающих паров растворителя) в предварительно вакуумированном известном объеме, куда выпускалось содержимое ампулы после проведения измерений квантового выхода флуоресценции. Результаты измерений представлены на рисунке. Приняв  $\varphi_0 = 0.94$  [4] и  $\tau_0 = 4.2 \text{ нс}$  [5], получаем  $k = 0.85 \cdot 10^9 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Эта величина приблизительно на порядок меньше типичных значений константы кислородного тушения [1], что можно было бы объяснить дефицитом энергии синглет-триплетного расщепления. Однако константа тушения триплетного состояния родамина 6Ж в этаноле всего вдвое больше измеренной величины [6], хотя дефицита энергии в этом случае нет. По-видимому, интеркомбинационные переходы в молекулах ксантеновых красителей вообще затруднены. Нельзя исключить также возможности, что кислородное тушение в этом случае происходит, хотя бы частично, по механизму внутренней конверсии.

Полученные результаты позволяют объяснить наличие насыщения кривой зависимости эффективности генерации растворов родамина 6Ж от концентрации растворенного кислорода [7].

#### Литература

- [1] С. Паркер. Фотолюминесценция растворов. «Мир», М., 1972.
- [2] С. Мак-Глинн, Т. Адзуми, М. Киносита. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. «Мир», М., 1972.
- [3] В. А. Кузнецов, Н. И. Кунавин, В. Н. Шамраев. Ж. прикл. спектр., 20, 800, 1974.
- [4] А. В. Бутенин, Б. Я. Коган, Н. В. Гундобин. Опт. и спектр., 47, 1022, 1979.
- [5] J. Wiedmann, A. Pentzkoffer. Opt. Comm., 30, 107, 1979.
- [6] Т. И. Смольская, А. Н. Рубинов, М. М. Асимов. Опт. и спектр., 34, 410, 1973.
- [7] J. V. Marling, D. W. Gregg, S. J. Thomas. IEEE QE-6, 570, 1970.

Поступило в Редакцию 3 января 1980 г.